

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-302540

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/195

B01J 35/04

(21)Application number : 11-105982

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : TOKUTOME OSAMU  
SUWABE HIROHISA**(54) PRODUCTION OF CORDIERITE CERAMIC****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the production cost of the titled ceramic by shortening the sintering cycle by preparing a cordierite raw material using talc, kaolin and alumina each having specific average particle size, adding an organic solvent and a plasticizer to the preparation to knead and plasticize them, extrusion-forming it to have a honeycomb structure, sintering it by heating to a specified temperature and immediately cooling the sinter.

**SOLUTION:** The cordierite raw material is prepared using talc having 5 to 15  $\mu\text{m}$  average particle size, kaolin having 2 to 5  $\mu\text{m}$  average particle size and alumina having below 4  $\mu\text{m}$  average particle size so that the chemical composition of the principal component is 42 to 56 wt.%  $\text{SiO}_2$ , 30 to 45 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 12 to 16 wt.%  $\text{MgO}$ . The organic solvent and the plasticizer are added to the preparation, which then is mixed, kneaded, plasticized and extrusion-formed to have a honeycomb structure. The obtained formed body is sintered by heating to the maximum temperature of 1,340 to 1,450°C, which then is immediately cooled to obtain the objective ceramic having  $\leq 6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  coefficient of thermal expansion between 40 to 800°C in the flowing passage direction of the honeycomb structure.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical composition of a principal component on weight criteria SiO<sub>2</sub> 42%-56%, 2O<sub>3</sub> 30% - 45% of aluminum, The cordierite-ized raw material which contains talc with a mean particle diameter of 5 micrometers - 15 micrometers, a kaolin with a mean particle diameter of 2 micrometers - 5 micrometers, and an alumina with a mean particle diameter of 4 micrometers or less so that it may become MgO 12%-16% is prepared. By adding an organic solvent and a plasticizer to this formulation, mixing and kneading, plasticizing possible [ extrusion molding ], carrying out a temperature up to honeycomb structure to a 1340 degrees C - 1450 degrees C maximum temperature by baking after extrusion molding, and lowering the temperature immediately after maximum-temperature attainment The manufacture approach of the nature ceramics of cordierite characterized by the coefficient of thermal expansion between 40 degrees C - 800 degrees C of the direction of passage of honeycomb structure obtaining less than [  $6 \times 10^{-7} / \text{degree C}$  ].

[Claim 2] The manufacture approach of the nature ceramics of cordierite given in the 1st term of a patent claim characterized by the programming rates between maximum temperatures being more than 50 degrees C / hr. from 1000 degrees C at the time of baking.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of low-thermal expansibility honeycomb structure catalyst support used for the nature honeycomb structure catalyst support of cordierite, especially the catalyst support for purification of automobile exhaust.

[0002]

[Description of the Prior Art] In honeycomb structure catalyst support, especially the ceramic honeycomb catalyst support used for an automobile exhaust purge, heat shock reinforcement is one of the important properties. Rapid generation of heat by the catalytic reaction in exhaust gas, the rapid heating at the time of engine starting, and quenching at the time of an engine shutdown receive a rapid temperature change. The high heat shock reinforcement which bears the thermal stress induced by the temperature gradient produced in the honeycomb structure inside of the body is demanded, and since it is improvement in catalytic activity especially today, in connection with installation near the engine and high-speed operation of ceramic honeycomb catalyst support, the demand is high. Heat shock reinforcement is expressed with a rapid heating quenching durable temperature gradient, it is clear that a durable temperature gradient is in inverse proportion to the coefficient of thermal expansion of a honeycomb, a durable temperature gradient is so large that a coefficient of thermal expansion is small, and heat shock reinforcement becomes high. As honeycomb structure catalyst support for automobile exhaust purification, the coefficient of thermal expansion from a room temperature to 800 degrees C needs that it is less than  $[6 \times 10^{-7}/\text{degree C}]$ .

[0003] For this reason, generally the nature ceramics of cordierite in the ceramics with the smallest coefficient of thermal expansion is used for honeycomb structure catalyst support.

[0004] Although it is well-known that cordierite shows low-thermal expansibility conventionally, in a gazette, the following contents are proposed. The  $5.6 \times 10^{-7}/\text{degree C} - 11 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  cordierite ceramics is known at least for JP,50-75611,A for the coefficient of thermal expansion between 25 degrees C - 1000 degrees C by the superficial orientation resulting from tabular clay, such as a kaolin, and laminating clay in the one direction. However, at 1340 degrees C - 1450 degrees C of maximum temperatures of baking, in order [ to a cordierite phase ] to make a perfect reaction perform substantially, the holding time was needed for 6 hours to 12 hours.

[0005] Furthermore, to JP,4-70053,B The mean particle diameter of talc The mean particle diameter of 7 micrometers or less and a kaolin The manufacture approach of cordierite honeycomb structure catalyst support that it is 2 micrometers or less, and mean particle diameter of a kaolin is characterized by the mean particle diameter of an alumina and/or an aluminum hydroxide being 2 micrometers or less or less [ of the mean particle diameter of talc ] by 1/3 is indicated. Although the coefficient of thermal expansion has obtained the cordierite honeycomb structure catalyst support not more than  $8 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  because the talc and mean particle diameter of 7 micrometers or less combine [ mean particle diameter ] a kaolin 2 micrometers or less The 1350 degrees C - 1425 degrees C [ of maximum temperatures at the time of baking ] holding time was needed for 6 hours to 24 hours.

[0006] Furthermore, to JP,2-12898,B The mean particle diameter of talc The mean particle diameter of 5 micrometers or less and a kaolin The manufacture approach of cordierite honeycomb structure catalyst support that it is 2 micrometers or less, and mean particle diameter of a kaolin is characterized by the mean particle diameter of an alumina and/or an aluminum hydroxide being 2 micrometers or less or less [ of the mean particle diameter of talc ] by 1/3 is indicated. Although the orientation of a cordierite crystal was promoted because mean particle diameter combines talc 5 micrometers or less and the kaolin of 1/3 or less mean particle diameter of talc mean particle diameter, and the cordierite honeycomb structure catalyst

support whose coefficient of thermal expansion is  $4 \times 10^{-7}/\text{degree-C}$  -  $8 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  has been obtained The 1400 degrees C - 1410 degrees C [ of maximum temperatures at the time of baking ] holding time was needed for 4 hours to 10 hours.

[0007] Furthermore, in the particle size distribution of an alumina, the particle size of 3 micrometers or less is 17% or less on weight criteria, and the manufacturing method of the cordierite [ mean particle diameter ] ceramics using 4 micrometers - 15 micrometers is indicated by JP,1-57073,B. It is, when the reaction of talc and an alumina advances that mean particle diameter is less than 3 micrometers at the comparatively low temperature of about 1300 degrees C or less, the talc for cordierite generation and the reaction of a kaolin are checked and the stacking tendency of a cordierite crystal deteriorates. Since cordierite generation reaction temperature becomes it high that mean particle diameter is 15 micrometers or more, it is supposed that a coefficient of thermal expansion will become large. Although the particle size distribution of an alumina were specified for these reasons and the  $4.8 - 7.0 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  coefficient of thermal expansion had been obtained among 40 degrees C - 800 degrees C, the 1395 degrees C - 1410 degrees C [ of maximum temperatures at the time of baking ] holding time was needed for 4 hours or more.

[0008] It is related with the baking conditions for on the other hand obtaining low-fever expansion by the nature honeycomb of cordierite to JP,5-85856,A. In order to advance eburnation of a baking object slowly and to make low-fever expansion attain, the programming rate for about 1100 degrees C - 1200 degrees C is made into below 60 degrees C / hr. In order to control crystallization of the cordierite by the solid phase reaction which checks crystallization of the desirable cordierite by the liquid phase reaction, the programming rate for about 1200 degrees C - 1300 degrees C is carried out to more than 80 degrees C / hr. In order to make the desirable cordierite by the liquid phase reaction which is a main reaction crystallize slowly, it is supposed that the programming rate between about 1300 degrees C - a maximum temperature will be made into below 60 degrees C / hr. By control of these programming rates, although the  $3.8 - 5.2 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  coefficient of thermal expansion had been obtained, maintenance of 4 hours needed to be carried out at 1410 degrees C of maximum temperatures of baking.

[0009] Suzuki blessing 1 \*\* et al. [ moreover, ] According to "the Asahi Glass research report 29 [2] (1979)", in order to acquire the baking object of cordierite \*\*\*\*\*, the holding time was made into 5 hours for baking conditions at 1350 degrees C - 1420 degrees C of maximum temperatures.

[0010] Moreover, Irwin = Morris = latch men According to "Ceramic BUYURETIN 60 (2) 202 (1981)", the baking conditions for obtaining coefficient-of-thermal-expansion  $7 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  made the maximum temperature 1400 degrees C, and were performing maintenance of 6 hours.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] According to the above-mentioned Prior art, in order to obtain the coefficient of thermal expansion not more than  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  among 40 degrees C - 800 degrees C, the 1340 degrees C - 1450 degrees C holding time which is a maximum temperature in baking needed to be made into at least 4 hours or more, and there was a fault which serves as a cost rise because a baking cycle becomes long.

[0012] This invention solves such a problem and offers the manufacture approach for obtaining the nature ceramics of cordierite of a low-fever expansion coefficient by low cost.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the nature ceramics of cordierite concerning this invention The cordierite-ized raw material which contains talc with a mean particle diameter of 5 micrometers - 15 micrometers, a kaolin with a mean particle diameter of 2 micrometers - 5 micrometers, and an alumina with a mean particle diameter of 4 micrometers or less so that the chemical composition of a principal component may turn into a cordierite presentation is prepared. By adding an organic solvent and a plasticizer to this formulation, mixing and kneading, plasticizing possible [ extrusion molding ], carrying out a temperature up to honeycomb structure to a 1340 degrees C - 1450 degrees C maximum temperature by baking after extrusion molding, and lowering the temperature immediately after maximum-temperature attainment The coefficient of thermal expansion between 40 degrees C - 800 degrees C in the direction of honeycomb structure passage is characterized by obtaining less than [  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  ].

[0014] It is desirable to carry out the programming rate of the temperature region from 1000 degrees C to a maximum temperature to more than 50 degrees C / hr. especially in baking.

[0015]

[Function] In this invention, the degree of sintering of obtain [ by low cost / the nature ceramics of cordierite not more than coefficient-of-thermal-expansion  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  ] of a baking object improves by making mean particle diameter of raw material powder into the specific range, and it depends on having found out

that it could cool immediately after maximum-temperature attainment at the time of baking.

[0016] Essentially, in order to obtain the nature ceramics of low-fever expansion cordierite, by controlling the conditions of baking to a precision, it is supposed that it is necessary to grow up a cordierite crystal enough, and, for this reason, the holding time between 1340 degrees C - 1450 degrees C needed to be lengthened enough. However, as a result of this invention persons' inquiring minutely, it found out that it was effective for a degree of sintering to improve the mean particle diameter of 5 micrometers - 15 micrometers and a kaolin by being referred to as 4 micrometers or less in 2 micrometers - 5 micrometers and the mean particle diameter of an alumina, and to cool the mean particle diameter of talc immediately by baking after 1340 degrees C - 1450 degrees C maximum-temperature attainment. It originates in a degree of sintering improving, the deposit of desirable cordierite beginning from a low temperature side rather than before, and cordierite crystal growth completing especially this by the low temperature side conventionally by having set mean particle diameter of an alumina to 4 micrometers or less. Hereafter, the reason of the numerical limitation in this invention is described minutely.

[0017] About the chemical composition of the cordierite-sized raw material after preparation, on weight criteria centering on the point (5SiO<sub>2</sub>, 2aluminum2O<sub>3</sub>, and 2MgO) forming [ cordierite theoretical ] SiO<sub>2</sub>42%-56%, desirable -- 47% - 53% and 2O<sub>3</sub>30% - 45% of aluminum -- desirable -- 30% - 45% and MgO12%- the reason which limited 12.5% - 15% of field, and the range preferably 16% Since the crystal phase which deposits by baking turns into a cordierite phase substantially, when a maximum temperature is made into 1340 degrees C - 1450 degrees C, it is because a coefficient of thermal expansion becomes large out of the field of the above-mentioned principal component.

[0018] The reason which limited the maximum temperature of baking with 1340 degrees C - 1450 degrees C is that the big crystal of the coefficient of thermal expansion of a mullite etc. other than cordierite deposits that a maximum temperature is less than 1340 degrees C, and is because cordierite will dissolve if a maximum temperature exceeds 1450 degrees C.

[0019] The reason which limited the mean particle diameter of talc with 5 micrometers - 15 micrometers is for a coefficient of thermal expansion to rise, when mean particle diameter exceeds less than 5 micrometers or 15 micrometers.

[0020] The reason which limited the mean particle diameter of a kaolin with 2 micrometers - 5 micrometers is that it is necessary to lengthen the holding time of the maximum temperature in baking for obtaining a low-fever expansion coefficient, and will become a cost rise so that clearly [ be / mean particle diameter / less than 2 micrometers / in JP,4-70053,B and JP,2-12898,B ], while a coefficient of thermal expansion rises if mean particle diameter exceeds 5 micrometers.

[0021] In order for 4 micrometers or less and the limited reason to produce the mean particle diameter of an alumina at the talc which is a main reaction for the cordierite generation by it being a particle since labile is high, and the comparatively low temperature whose liquid phase reaction with a kaolin is about 1300 degrees C and to control the cordierite generation by the solid phase reaction which is not desirable, it becomes low-fever expansion. Moreover, when mean particle diameter exceeded 4 micrometers, labile fell comparatively, and for the \*\*\*\* reason, mean particle diameter was limited for time amount to desirable cordierite crystal growth being completed with 4 micrometers or less.

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the actual example of this invention is explained.

(Example) The raw material used for Table 1 is shown. The Seishin Enterprise laser particle-size-distribution measuring device was used for particle-size-distribution measurement of front Naka. The particle size distribution of talc raw material No.A and B are shown in drawing 1 . The particle size distribution of kaolin raw material No.A and B are shown in drawing 2 . The particle size distribution of alumina raw material No.A and B are shown in drawing 3 . Using a kaolin, a temporary-quenching kaolin, talc, an alumina, an aluminum hydroxide or a silica, and colloidal silica as raw material powder, it blended so that these might serve as a cordierite presentation, and to this, methyl cellulose was added as a binder, stearin acid was added as lubricant, water was added and kneaded, and it considered as \*\*\*\* in which extrusion molding is possible.

[0023]

[Table 1]

セラミック原料		化学組成 (wt%)									平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. Loss	
カオリン	A	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	3.0
	B	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	4.0
	C	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	6.0
仮焼カオリン		52.6	44.4	0.2	0.05	0.3	0.1	1.59	0.40	0.38	2.7
タルク	A	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	7.4
	B	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	12.3
	C	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	2.9
	D	62.5	0.2	33.1	0.10	—	—	—	0.20	3.90	20.8
アルミナ	A	—	99.8	—	—	0.02	0.02	—	—	0.16	1.8
	B	—	99.8	—	—	0.09	0.01	—	—	0.10	0.9
	C	—	99.8	—	—	0.04	0.00	—	—	0.16	5.0
水酸化アルミニウム		—	65.1	—	—	—	—	—	0.01	34.99	1.8
シリカ		99.3	0.1	—	0.02	—	—	0.02	0.03	0.53	9.2
コロイダルシリカ		50.0	—	—	—	—	—	—	—	50.00	0.2

[0024] The preparation rate of a use raw material is shown in Table 2. Subsequently, the honeycomb structure Plastic solid with a diameter [ of 30mm ] and a height of 100mm which has the square cel configuration of 170 micrometers of rib thickness and 62 cel numbers per 1 square centimeter for \*\*\*\* of each batch by the well-known extrusion-molding method was acquired. the batch type firing furnace after drying a honeycomb structure Plastic solid -- the temperature requirement from 1000 degrees C to 1425 degrees C of maximum temperatures -- the programming rate of 100 degrees C / hr. -- a temperature up -- carrying out -- the holding time -- as 0 hour, 4 hours, 8 hours, and 12 hours -- baking -- carrying out -- trial No. -- 1 or 2 nature honeycomb structure objects of cordierite were acquired.

[0025]

[Table 2]

成形体 No.		加熱			形状				割合		加工		7分			主成分組成 (wt%)				備考
		A	B	C	A	B	C	D	割合	加工	7分	A	B	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO			
A	5.0	14.0			11.0	21.0	20.0		4.25	1.75	7.5	15.5				49.8	38.0	14.3	実施例、 比較例 4	
B	5.0	14.0			11.0	21.0	20.0		4.25	1.75	7.5		15.5			49.8	38.0	14.3		
C		28.10			15.58			42.1				14.2				49.8	38.0	14.3	比較例 1	
D		28.10			15.58			42.1				14.2				49.8	38.0	14.3		
E				19.0	11.0	21.0	20.0		4.25	1.75	7.5	15.5				49.8	36.0	14.3	比較例 2	
F	5.0	14.0			11.0	21.0	20.0		4.25	1.75	7.5			15.5		49.8	36.0	14.3		
G	5.0	14.0			11.0	41.0			4.25	1.75	7.5			15.5		49.8	38.0	14.3	比較例 3	
H	6.57	18.39			13.95	21.0	20.0			1.75	7.5			10.84		49.8	38.0	14.3		
I	5.65	15.80			12.22	21.0	20.0		4.25		7.5			13.58		49.8	36.0	14.3		
J		28.10			15.58		42.1							14.22		49.8	38.0	14.3		

[0026] An evaluation result is shown in Table 3. In Table 3, the coefficient of thermal expansion to 40 degrees C - 800 degrees C shows the value of the direction of passage of honeycomb structure. Moreover, that to which a coefficient of thermal expansion exceeds less than  $[6 \times 10^{-7}/\text{degree C}]$ , and O and a coefficient of thermal expansion exceed  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$  is expressed as x about all the holding times in the maximum temperature in baking about the evaluation column, respectively. trial No. -- even if it does not hold by the maximum temperature of baking by 1 and 2, a coefficient of thermal expansion is less than  $[6 \times 10^{-7}/\text{degree C}]$ , and a result equivalent to the time of lengthening the holding time in 4 hours or more was brought.

[0027]

[Table 3]

試験 No.	成形体 No.	使用原料の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )			焼成条件		焼成の各保持時間における 熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , $40\sim 800^{\circ}\text{C}$ )				評価	備考
		タルク	カオリン	アルミナ	最高温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	昇温速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{h r.}$ )	0 h r.	4 h r.	8 h r.	12 h r.		
1	A	7.4及び12.3	3.0及び4.0	1.8	1425	100.0	5.2	5.2	5.0	5.0	O	実施例
2	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	100.0	5.9	5.9	5.3	5.0	O	
3	C	2.9	4.0	1.8	1425	100.0	12.0	6.7	6.2	6.4	x	比較例 1
4	D	20.8	4.0	1.8	1425	100.0	19.8	11.5	10.8	10.7	x	
5	E	7.4及び12.3	6.0	1.8	1425	100.0	10.4	8.0	8.3	8.2	x	比較例 2
6	F	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	12.5	6.2	5.3	5.6	x	比較例 3
7	G	7.4	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	13.0	5.1	4.6	4.9	x	
8	H	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	9.8	5.5	5.1	4.4	x	
9	I	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	12.9	6.6	5.5	5.1	x	
10	J	12.3	4.0	5.0	1425	100.0	9.5	4.8	4.3	4.3	x	
11	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	70.0	5.8	5.8	5.5	4.9	O	比較例 4
12	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	50.0	5.7	5.8	5.5	5.3	O	
13	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	15.0	6.7	6.7	6.6	6.5	x	

[0028] (Example 1 of a comparison) talc raw material No. used for Table 1 -- C and D are shown. Drawing 2 is talc raw-material No.C Attained to, and the particle size distribution of D are shown. The preparation rate of a use raw material is shown in Table 2. sentimental [ 170 micrometers of rib thickness / square / 1 ] by the same approach as an example -- per -- the number of cels -- the honeycomb structure object with a diameter [ of 30mm ], and a height of 100mm which has the square cel configuration of 62 pieces -- shaping and desiccation -- calcinating -- trial No. -- 3 or 4 nature honeycomb structure objects of cordierite were acquired.

[0029] An evaluation result is shown in Table 3. trial No. -- since a coefficient of thermal expansion becomes fixed at more than  $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  even if it lengthens the holding time in the maximum temperature of baking from 0 hour by 3 and 4, the mean particle diameter of talc needs to be 5-15 micrometers. In the example, since a coefficient of thermal expansion is less than [  $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  ], it can



check that this invention is effective.

[0030] (Example 2 of a comparison) Kaolin raw material No.C used for Table 1 is shown. The particle size distribution of kaolin raw material No.C are shown in drawing 2. The preparation rate of a use raw material is shown in Table 2. The honeycomb structure object with a diameter [ of 30mm ] and a height of 100mm which has the square cel configuration of 170 micrometers of rib thickness and 62 cel numbers per 1 square centimeter by the same approach as an example was fabricated, dried and calcinated, and the nature honeycomb structure object of cordierite of trial No.5 was acquired.

[0031] An evaluation result is shown in Table 3. Even if it lengthens the holding time in the maximum temperature of baking from 0 hour, the coefficient of thermal expansion has become fixed more than at  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$ , and the mean particle diameter of a kaolin needs to be 2-5 micrometers. In the example, since a coefficient of thermal expansion is less than  $[ 6 \times 10^{-7}/\text{degree C} ]$ , it can check that this invention is effective.

[0032] (Example 3 of a comparison) Alumina raw material No.C used for Table 1 is shown. The particle size distribution of alumina raw material No.C are shown in drawing 1. The preparation rate of a use raw material is shown in the 2nd table. The honeycomb structure object with a diameter [ of 30mm ] and a height of 100mm which has the square cel configuration of 170 micrometers of rib thickness and 62 cel numbers per 1 square centimeter by the same approach as an example was fabricated, dried and calcinated, and the nature honeycomb structure object of cordierite of trial No.6-10 was acquired.

[0033] An evaluation result is shown in Table 3. Since the holding time in a maximum temperature is required for at least 4 hours or more, the mean particle diameter of an alumina needs to be 4 micrometers or less at baking for a coefficient of thermal expansion to become less than  $[ 6 \times 10^{-7}/\text{degree C} ]$ . In the example, even if it does not need maintenance by the maximum temperature of baking, a coefficient of thermal expansion is less than  $[ 6 \times 10^{-7}/\text{degree C} ]$ , and it can check that this invention is effective.

[0034] After drying the honeycomb structure Plastic solid acquired by the manufacture approach which specified the mean particle diameter of raw material powder given in an example, (Example 4 of a comparison) The temperature requirement from 1000 degrees C to 1425 degrees C of maximum temperatures with a batch type firing furnace Programming-rate 70degree C/hr., The temperature up was carried out by 50degree C/hr., and 15 degrees C / hr., it calcinated considering the holding time as 0 hour, 4 hours, 8 hours, and 12 hours, and the nature honeycomb structure object of cordierite of trials 11-No 13 was acquired.

[0035] An evaluation result is shown in Table 3. When the programming rate to a maximum temperature was changed, the coefficient of thermal expansion became less than  $[ 6 \times 10^{-7}/\text{degree C} ]$  from 1000 degrees C of baking the programming rate of 50 degrees C / above hr. of trial 11 and No 12. For this reason, it turned out that it is possible to make quick the programming rate from 1000 degrees C to a maximum temperature, and it is effective in low-cost-izing by the compaction of a baking cycle made into the purpose of this invention.

[0036]

[Effect of the Invention] Since manufacture of the cordierite ceramic object which has a low-fer expansion coefficient not more than  $6 \times 10^{-7}/\text{degree C}$ , and is immediately lowered after maximum-temperature attainment of baking by specifying the mean particle diameter of the talc which is a raw material, a kaolin, and an alumina is enabled according to the manufacture approach of the cordierite of this invention so that more clearly than the above explanation, the place which firing time becomes short and contributes to cost reduction is large.

---

[Translation done.]

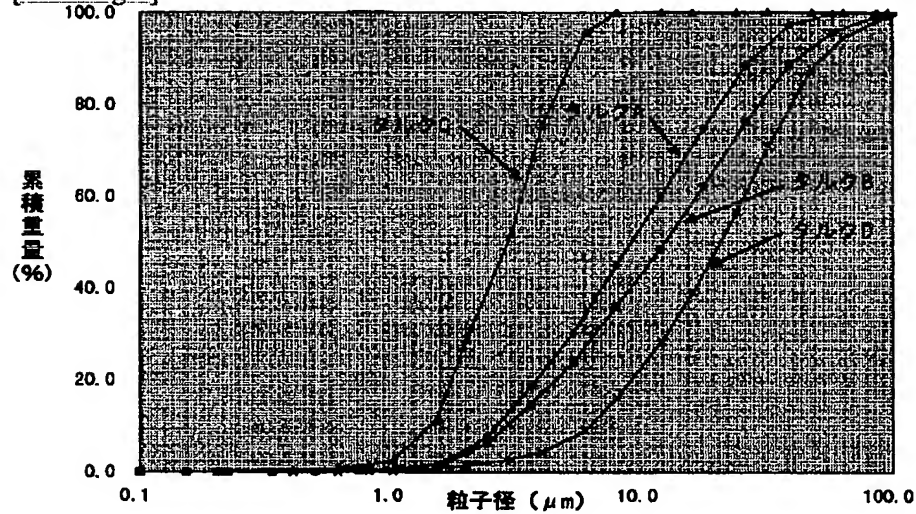
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

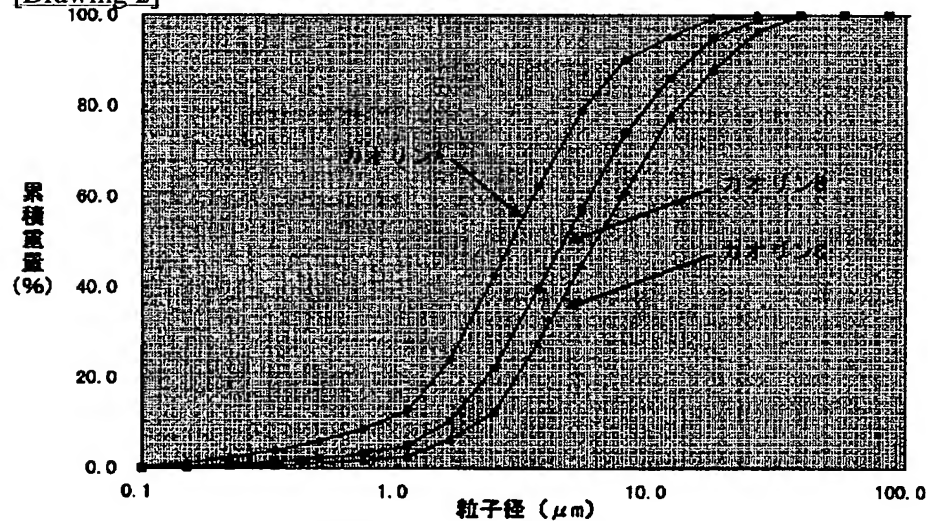
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

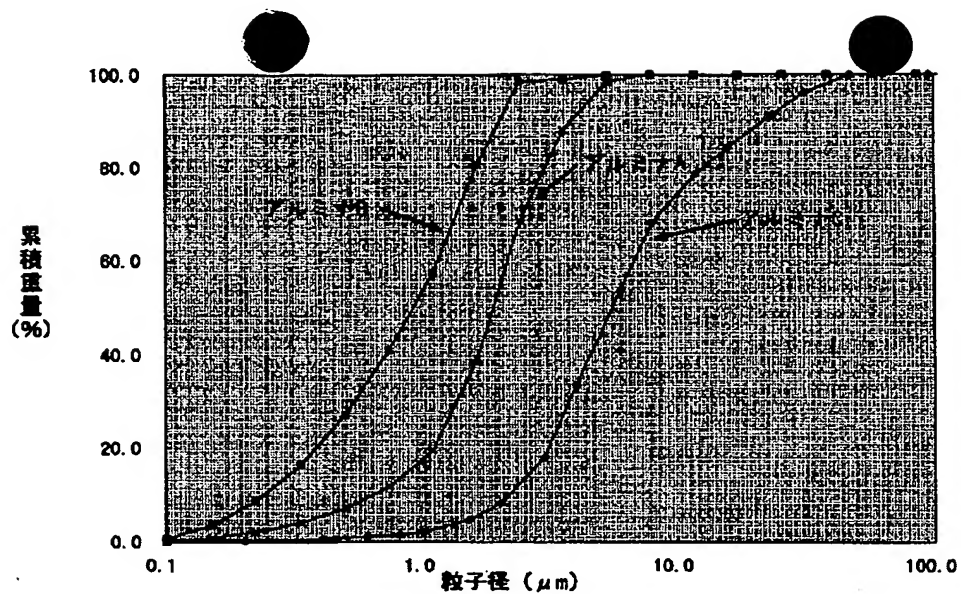
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302540

(P2000-302540A)

(43)公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 35/195		C 0 4 B 35/16	A 4 G 0 3 0
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 N 4 G 0 6 9
			3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-105982

(22)出願日 平成11年4月14日(1999.4.14)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72)発明者 徳留 修

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 諏訪部 博久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コージェライト質セラミックスの製造方法

(57)【要約】

【課題】 コージェライト質ハニカムの原料に用いるタルク、カオリン、及びアルミナの平均粒子径を規定することにより焼成サイクルを短縮化し、低コストで得られる熱膨張係数の小さいコージェライト質セラミックスの製造方法を提供する。

【解決手段】 タルクの平均粒子径を $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、カオリンの平均粒子径を $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、及びアルミナの平均粒子径を $4\mu\text{m}$ 以下と規定し、焼成での最高温度 $1340^{\circ}\text{C}\sim 1450^{\circ}\text{C}$ に到達後ただちに降温することにより低コストでハニカム構造の流路方向の $40^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の間の熱膨張係数が $6\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下となるようコージェライト質セラミックスの製造方法を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分の化学組成が重量基準で $\text{SiO}_2$  42%～56%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  30%～45%、 $\text{MgO}$  12%～16%となるように平均粒子径 $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ のタルクと平均粒子径 $2\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ のカオリン及び平均粒子径 $4\mu\text{m}$ 以下のアルミナを含有するコーゼライト化原料を調合し、この調合物に有機溶剤及び可塑剤を加えて混合、混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造に押出成形後、焼成により $1340^\circ\text{C}$ ～ $1450^\circ\text{C}$ の最高温度まで昇温し、最高温度到達後ただちに降温することにより、ハニカム構造の流路方向の $40^\circ\text{C}$ ～ $800^\circ\text{C}$ の間の熱膨張係数が $6\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下を得ることを特徴とするコーゼライト質セラミックスの製造方法。

【請求項2】 焼成時の $1000^\circ\text{C}$ から最高温度の間の昇温速度が $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のコーゼライト質セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコーゼライト質ハニカム構造触媒担体、特に自動車排ガスの浄化用触媒担体に用いられる低熱膨張性ハニカム構造触媒担体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ハニカム構造触媒担体、特に自動車排ガス浄化装置に用いるセラミックハニカム触媒担体においてはヒートショック強度は重要な特性の一つであり、排気ガス中の触媒反応による急激な発熱やエンジン始動時の急熱、エンジン停止時の急冷により急激な温度変化を受け、ハニカム構造体内に生じる温度差により誘発される熱応力に耐える高いヒートショック強度が要求されており、特に今日触媒活性向上のためセラミックハニカム触媒担体のエンジン近傍への設置及び高速運転に伴いその要求が高い。ヒートショック強度は急熱急冷耐久温度差で表わされ、耐久温度差はハニカムの熱膨張係数に反比例することが明らかになっており、熱膨張係数が小さいほど耐久温度差が大きく、ヒートショック強度が高くなる。自動車排ガス浄化用ハニカム構造触媒担体としては、室温から $800^\circ\text{C}$ までの熱膨張係数が $6\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であることを必要としている。

【0003】このためハニカム構造触媒担体には、熱膨張係数がセラミックスの中で最も小さいコーゼライト質セラミックスが一般的に用いられている。

【0004】従来コーゼライトが低熱膨張性を示すことは公知であるが、公報では次のような内容が提案されている。特開昭50-75611号公報では、カオリン等の板状粘土、積層粘土に起因する平面的配向により $25^\circ\text{C}$ ～ $1000^\circ\text{C}$ の間での熱膨張係数が少なくとも一方向で $5.6\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ～ $11\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ のコーゼライトセラミックスが知られている。しかしながら、焼

成の最高温度 $1340^\circ\text{C}$ ～ $1450^\circ\text{C}$ でコーゼライト相への実質的に完全な反応を行わせるためには保持時間を6時間～12時間必要としていた。

【0005】さらに特公平4-70053号公報には、タルクの平均粒子径を $7\mu\text{m}$ 以下かつカオリンの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下でかつカオリンの平均粒子径がタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下でアルミナ及び/または水酸化アルミニウムの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法が開示されており、平均粒子径が $7\mu\text{m}$ 以下のタルクと平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下のカオリンとを組み合わせることで熱膨張係数が $8\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下のコーゼライトハニカム構造触媒担体を得ているが、焼成時における最高温度 $1350^\circ\text{C}$ ～ $1425^\circ\text{C}$ での保持時間を6時間～24時間必要としていた。

【0006】さらに特公平2-12898号公報には、タルクの平均粒子径を $5\mu\text{m}$ 以下かつカオリンの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下でかつカオリンの平均粒子径がタルクの平均粒子径の $1/3$ 以下でアルミナ及び/または水酸化アルミニウムの平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするコーゼライトハニカム構造触媒担体の製造方法が開示されており、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下のタルクとタルク平均粒子径の $1/3$ 以下の平均粒子径のカオリンとを組み合わせることでコーゼライト結晶の配向を促進させ熱膨張係数が $4\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ～ $8\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ のコーゼライトハニカム構造触媒担体を得ているが、焼成時における最高温度 $1400^\circ\text{C}$ ～ $1410^\circ\text{C}$ での保持時間を4時間～10時間必要としていた。

【0007】さらに特公平1-57073号公報には、アルミナの粒度分布を粒径 $3\mu\text{m}$ 以下が重量基準で17%以下でかつ平均粒子径が $4\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ を用いるコーゼライトセラミックスの製造法が開示されており、平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 未満であるとタルクとアルミナとの反応が約 $1300^\circ\text{C}$ 以下の比較的低い温度で進行することによりコーゼライト生成のためのタルクとカオリンの反応が阻害されてコーゼライト結晶の配向性が劣化するとあり、平均粒子径が $15\mu\text{m}$ 以上であるとコーゼライト生成反応温度が高くなるため熱膨張係数が大きくなるとされている。これらの理由によりアルミナの粒度分布を規定し、 $40^\circ\text{C}$ ～ $800^\circ\text{C}$ の間で $4.8\sim 7.0\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の熱膨張係数を得ているが、焼成時における最高温度 $1395^\circ\text{C}$ ～ $1410^\circ\text{C}$ での保持時間を4時間以上必要としていた。

【0008】一方特開平5-85856号公報には、コーゼライト質ハニカムで低熱膨張を得るための焼成条件に関して、ゆっくりと焼成体の緻密化を進行させて低熱膨張を達成させるために約 $1100^\circ\text{C}$ ～ $1200^\circ\text{C}$ 間の昇温速度を $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 以下とし、液相反応による望ましいコーゼライトの晶出を阻害する固相反応によるコーゼライトの晶出を抑制するために約 $1200^\circ\text{C}$

～1300℃間の昇温速度を80℃/h r. 以上とし、主反応である液相反応による望ましいコーゼライトをゆっくり晶出させるために約1300℃～最高温度の間の昇温速度を60℃/h r. 以下とするとしている。これらの昇温速度の制御により、3.8～5.2×10<sup>-7</sup>/℃の熱膨張係数を得ているが、焼成の最高温度1410℃で4時間の保持をする必要があった。

【0009】また鈴木恵一朗ら「旭硝子研究報告29[2] (1979)」によると、コーゼライト相単味の焼成体を得るために、焼成条件を最高温度1350℃～1420℃で保持時間を5時間としていた。

【0010】またアーウィン＝モリス＝ラッチマンら「セラミックブレット60(2)202(1981)」によると、熱膨張係数7×10<sup>-7</sup>/℃を得るための焼成条件は最高温度を1400℃として6時間の保持を行っていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の技術によれば、40℃～800℃の間で6×10<sup>-7</sup>/℃以下の熱膨張係数を得るためには焼成での最高温度である1340℃～1450℃の保持時間を少なくとも4時間以上とする必要があり、焼成サイクルが長くなることでコストアップとなる欠点があった。

【0012】本発明はこのような問題を解決し、低コストで低熱膨張係数のコーゼライト質セラミックスを得るための製造方法を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるコーゼライト質セラミックスの製造方法は、主成分の化学組成がコーゼライト組成となるように平均粒子径5μm～15μmのタルクと平均粒子径2μm～5μmのカオリン及び平均粒子径4μm以下のアルミナを含有するコーゼライト化原料を調合し、この調合物に有機溶剤及び可塑剤を加えて混合、混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム構造に押出成形後、焼成では1340℃～1450℃の最高温度まで昇温し、最高温度到達後ただちに降温することにより、ハニカム構造流路方向での40℃～800℃の間の熱膨張係数が6×10<sup>-7</sup>/℃以下を得ることを特徴とするものである。

【0014】焼成では、特に1000℃から最高温度までの温度域の昇温速度を50℃/h r. 以上とすることが望ましい。

【0015】

【作用】本発明において、低コストで熱膨張係数6×10<sup>-7</sup>/℃以下のコーゼライト質セラミックスが得られるのは、原料粉末の平均粒子径を特定の範囲とすることで焼成体の焼結性が向上し、焼成時に最高温度到達後ただちに冷却できることを見出したことによる。

【0016】本来、低熱膨張コーゼライト質セラミックスを得るためには焼成の条件を精密に制御することに

より、コーゼライト結晶を十分成長させる必要があるとされており、このため1340℃～1450℃の間の保持時間を十分に長くする必要があった。しかしながら、本発明者らが綿密に検討を行った結果、タルクの平均粒子径を5μm～15μm、カオリンの平均粒子径を2μm～5μm、及びアルミナの平均粒子径を4μm以下とすることで焼結性が向上し、焼成で1340℃～1450℃の最高温度到達後直ちに冷却することが有効であることを見出したのである。これは特にアルミナの平均粒子径を4μm以下としたことにより焼結性が向上し、従来よりも低温側から望ましいコーゼライトの析出が始まり、従来よりも低温側でコーゼライト結晶の成長が完了することに起因する。以下、本発明における数値限定の理由を詳記する。

【0017】調合後のコーゼライト化原料の化学組成に関して、コーゼライト理論組成点(5SiO<sub>2</sub>・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2MgO)を中心とした重量基準でSiO<sub>2</sub>42%～56%、好ましくは47%～53%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>30%～45%、好ましくは30%～45%、MgO12%～16%、好ましくは12.5%～15%の領域と範囲を限定した理由は、焼成で析出する結晶相が実質的にコーゼライト相となるために最高温度を1340℃～1450℃としたとき、上記主成分の領域外では熱膨張係数が大きくなるからである。

【0018】焼成の最高温度を1340℃～1450℃と限定した理由は、最高温度が1340℃未満であるとコーゼライトの他にムライト等の熱膨張係数の大きな結晶が析出するからであり、最高温度が1450℃を超えるとコーゼライトが融解するからである。

【0019】タルクの平均粒子径を5μm～15μmと限定した理由は、平均粒子径が5μm未満或いは15μmを超えると熱膨張係数が上昇するためである。

【0020】カオリンの平均粒子径を2μm～5μmと限定した理由は、平均粒子径が5μmを超えると熱膨張係数が上昇するとともに、平均粒子径が2μm未満であると特公平4-70053及び特公平2-12898で明らかなように低熱膨張係数を得るための焼成での最高温度の保持時間を長くする必要がありコストアップとなるからである。

【0021】アルミナの平均粒子径を4μm以下と限定した理由は、微粒であると反応活性が高いためにコーゼライト生成のための主反応であるタルク、カオリンとの液相反応が約1300℃の比較的低い温度で生じ、望ましくない固相反応によるコーゼライト生成を抑制するため、低熱膨張となる。また、平均粒子径が4μmを超えると反応活性が比較的低下し、望ましいコーゼライト結晶の成長が完了するのに時間を要するため、平均粒子径を4μm以下と限定した。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実例の実施例を説

明する。

(実施例) 表1に使用した原料を示す。表中の粒度分布測定には、セイシン企業製レーザー粒度分布測定装置を用いた。図1にタルク原料No. A及びBの粒度分布を示す。図2にカオリン原料No. A及びBの粒度分布を示す。図3にアルミナ原料No. A及びBの粒度分布を示す。原料粉末としてカオリン、仮焼カオリン、タルク \*

\*ク、アルミナ、水酸化アルミニウム、またはシリカ及びコロイダルシリカを用い、これらがコーゼライト組成となるよう配合し、これにバインダーとしてメチルセルローズ、潤滑剤としてステアリン酸を添加し、水を加えて混練し、押出し成形可能な杯土とした。

【0023】

【表1】

セラミック原料		化学組成 (wt%)									平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lg. Loss	
カオリン	A	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	3.0
	B	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	4.0
	C	44.6	38.3	0.03	0.20	0.03	0.09	0.79	0.30	15.66	6.0
仮焼カオリン		52.6	44.4	0.2	0.05	0.3	0.1	1.59	0.40	0.38	2.7
タルク	A	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	7.4
	B	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	12.3
	C	60.0	1.0	32.0	0.20	—	—	—	1.10	5.70	2.9
	D	62.5	0.2	33.1	0.10	—	—	—	0.20	3.90	20.8
アルミナ	A	—	99.8	—	—	0.02	0.02	—	—	0.16	1.8
	B	—	99.8	—	—	0.09	0.01	—	—	0.10	0.9
	C	—	99.8	—	—	0.04	0.00	—	—	0.16	5.0
水酸化アルミニウム		—	65.1	—	—	—	—	—	0.01	34.99	1.8
シリカ		99.3	0.1	—	0.02	—	—	0.02	0.03	0.53	9.2
コロイダルシリカ		50.0	—	—	—	—	—	—	—	50.00	0.2

【0024】表2に使用原料の調合割合を示す。次いでそれぞれのバッチの杯土を公知の押出し成形法によりリブ厚170 $\mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数62個の四角セル形状を有する直径30mm、高さ100mmのハニカム構造成形体を得た。ハニカム構造成形体を乾燥した後、バッチ式焼成炉にて1000℃から最高温度14

30

25℃までの温度範囲を昇温速度100℃/hr. で昇温し、保持時間を0時間、4時間、8時間、12時間として焼成を行い、試験No. 1、2のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0025】

【表2】

成形体 No.	加熱			仮焼		形状				シリカ		コロイダル水酸化		7ミミ			主成分組成 (wt%)			備考
	A	B	C	加熱	加熱	A	B	C	D	シリカ	シリカ	7ミミ	A	B	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO		
A	5.0	14.0		11.0	21.0	20.0				4.25	1.75	7.5	15.5				49.8	36.0	14.3	実施例、 比較例 4
B	5.0	14.0		11.0	21.0	20.0				4.25	1.75	7.5		15.5			49.8	36.0	14.3	
C		28.10		15.58				42.1					14.2				49.8	36.0	14.3	比較例 1
D		28.10		15.58					42.1				14.2				49.8	36.0	14.3	比較例 2 比較例 3
E			19.0	11.0	21.0	20.0				4.25	1.75	7.5	15.5				49.8	36.0	14.3	
F	5.0	14.0		11.0	21.0	20.0				4.25	1.75	7.5			15.5		49.8	36.0	14.3	
G	5.0	14.0		11.0	41.0					4.25	1.75	7.5				15.5	49.8	36.0	14.3	
H	6.57	18.39		13.95	21.0	20.0					1.75	7.5				10.84	49.8	36.0	14.3	
I	5.85	15.80		12.22	21.0	20.0				4.25		7.5				13.58	49.8	36.0	14.3	
J		28.10		15.58		42.1										14.22	49.8	36.0	14.3	

【0026】表3に評価結果を示す。表3において、400℃～800℃までの熱膨張係数はハニカム構造の流路方向の値を示す。また評価欄に関して、焼成での最高温度における全ての保持時間について、熱膨張係数が $6 \times 10^{-7}$  /℃以下を○、熱膨張係数が $6 \times 10^{-7}$  /℃を超えるものを×としてそれぞれ表している。試験No.

1、2で焼成の最高温度で保持をしなくとも熱膨張係数が $6 \times 10^{-7}$  /℃以下であり、保持時間を4時間以上に長くしたときと同等の結果となった。

【0027】

【表3】



試験 No.	成形体 No.	使用原料の平均粒子径 (μm)			焼成条件		焼成の各保持時間における 熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C、40~800°C)				評価	備考
		タルク	カオリン	アルミナ	最高温度 (°C)	昇温速度 (°C/h.r.)	0 h.r.	4 h.r.	8 h.r.	12 h.r.		
1	A	7.4及び12.3	3.0及び4.0	1.8	1425	100.0	5.2	5.2	5.0	5.0	○	実施例
2	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	100.0	5.9	5.9	5.3	5.0	○	
3	C	2.9	4.0	1.8	1425	100.0	12.0	6.7	6.2	6.4	×	比較例1
4	D	20.8	4.0	1.8	1425	100.0	19.8	11.5	10.8	10.7	×	
5	E	7.4及び12.3	6.0	1.8	1425	100.0	10.4	8.0	8.3	8.2	×	比較例2
6	F	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	12.5	6.2	5.3	5.6	×	
7	G	7.4	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	13.0	5.1	4.6	4.9	×	比較例3
8	H	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	9.8	5.5	5.1	4.4	×	
9	I	7.4及び12.3	3.0及び4.0	5.0	1425	100.0	12.9	6.6	5.5	5.1	×	
10	J	12.3	4.0	5.0	1425	100.0	9.5	4.8	4.3	4.3	×	
11	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	70.0	5.8	5.8	5.5	4.9	○	比較例4
12	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	50.0	5.7	5.8	5.5	5.3	○	
13	B	7.4及び12.3	3.0及び4.0	0.4	1425	15.0	6.7	6.7	6.6	6.5	×	

【0028】（比較例1）表1に使用したタルク原料No. C及びDを示す。図2にタルク原料No. C及びDの粒度分布を示す。表2に使用原料の調合割合を示す。実施例と同様の方法によりリブ厚170 $\mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数62個の四角セル形状を有する直径30mm、高さ100mmのハニカム構造体を成形、乾燥、焼成し、試験No. 3、4のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0029】表3に評価結果を示す。試験No. 3、4で焼成の最高温度での保持時間を0時間から長くしても

熱膨張係数が $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以上で一定となるため、タルクの平均粒子径は5～15 $\mu\text{m}$ であることが必要である。実施例では熱膨張係数が $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるため、本発明が有効であることを確認できる。

【0030】（比較例2）表1に使用したカオリン原料No. Cを示す。図2にカオリン原料No. Cの粒度分布を示す。表2に使用原料の調合割合を示す。実施例と同様の方法によりリブ厚170 $\mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数62個の四角セル形状を有する直径30mm、高さ100mmのハニカム構造体を成形、乾燥、焼成

し、試験No. 5のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0031】表3に評価結果を示す。焼成の最高温度での保持時間を0時間から長くしても熱膨張係数が $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上で一定となっており、カオリンの平均粒子径は $2 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが必要である。実施例では熱膨張係数が $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であるため、本発明が有効であることを確認できる。

【0032】(比較例3)表1に使用したアルミナ原料No. Cを示す。図1にアルミナ原料No. Cの粒度分布を示す。第2表に使用原料の調合割合を示す。実施例と同様の方法によりリブ厚 $170 \mu\text{m}$ 、1平方センチ当りのセル数62個の四角セル形状を有する直径 $30 \text{ mm}$ 、高さ $100 \text{ mm}$ のハニカム構造体を成形、乾燥、焼成し、試験No. 6～10のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0033】表3に評価結果を示す。熱膨張係数が $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下となるには焼成で最高温度での保持時間が少なくとも4時間以上必要であるため、アルミナの平均粒子径は $4 \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。実施例では焼成の最高温度で保持を必要としなくても熱膨張係数は $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下であり、本発明が有効であることを確認できる。

【0034】(比較例4)実施例記載の原料粉末の平均粒子径を特定した製造方法で得たハニカム構造成形体を乾燥した後、バッチ式焼成炉にて $1000^\circ\text{C}$ から最高温度 $1425^\circ\text{C}$ までの温度範囲を昇温速度 $70^\circ\text{C}/\text{h}$

\* r.、 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $15^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、保持時間を0時間、4時間、8時間、12時間として焼成を行い、試験No 11～13のコーゼライト質ハニカム構造体を得た。

【0035】表3に評価結果を示す。焼成の $1000^\circ\text{C}$ から最高温度までの昇温速度を変えると試験No 11、12の昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 以上で熱膨張係数が $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下となった。このため、 $1000^\circ\text{C}$ から最高温度までの昇温速度を速くすることが可能であり、本発明の目的とする焼成サイクルの短縮による低コスト化に有効であることがわかった。

【0036】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明のコーゼライトの製造方法によれば、原料であるタルクとカオリン及びアルミナの平均粒子径を特定することにより、 $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下の低熱膨張係数を有しかつ焼成の最高温度到達後ただちに降温するコーゼライトセラミック体を製造可能とするので、焼成時間が短くなりコスト低減に寄与するところが大きい。

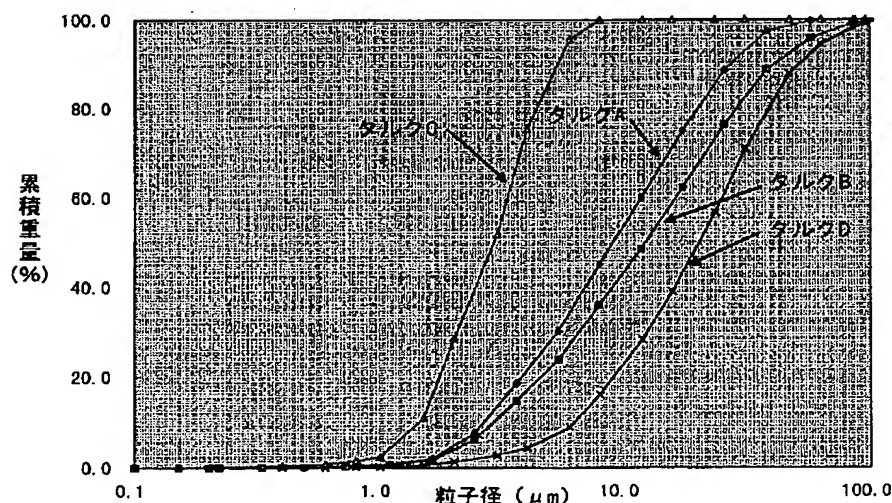
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で使用したタルク原料の粒度分布を示すグラフである。

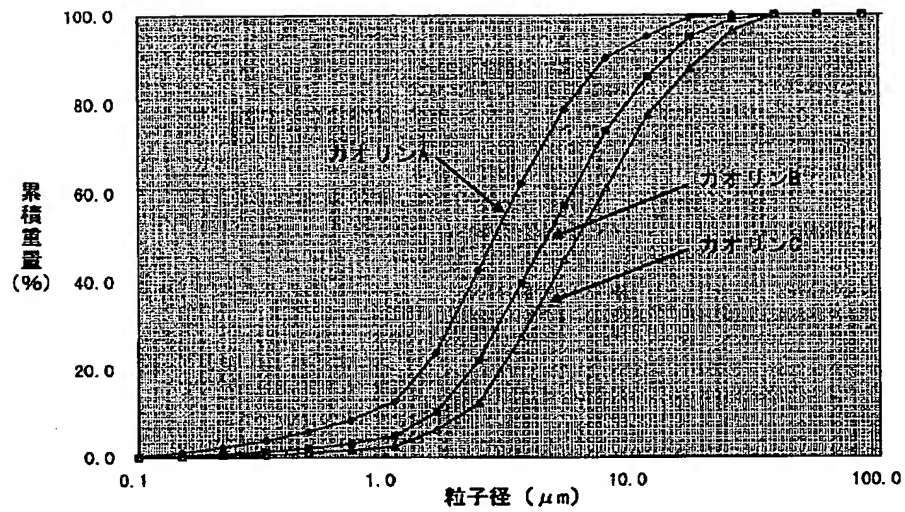
【図2】実施例および比較例で使用したカオリン原料の粒度分布を示すグラフである。

【図3】実施例および比較例で使用したアルミナ原料の粒度分布を示すグラフである。

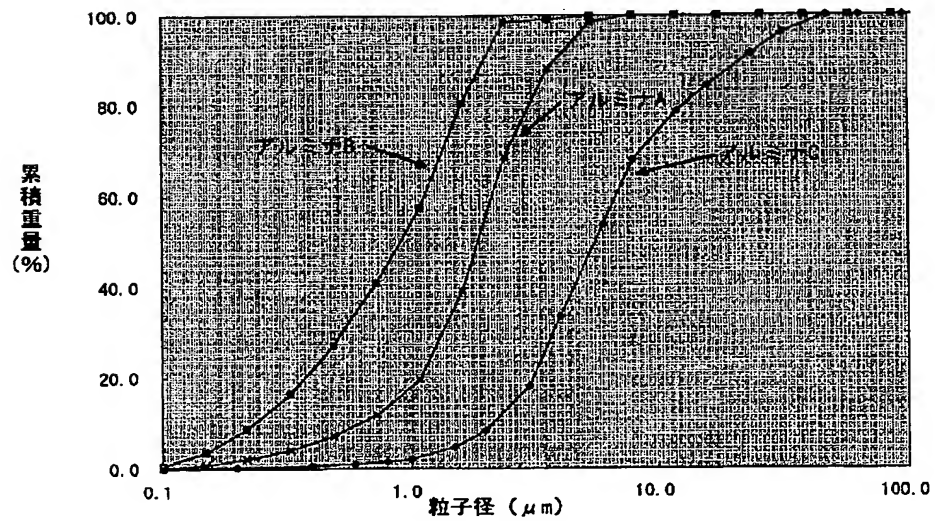
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G030 AA07 AA36 AA37 BA24 BA34  
CA01 CA10 GA11 GA15 GA17  
GA21 GA27 GA28 HA05 HA08  
PA25  
4G069 AA01 AA08 AA09 BA13A  
BA13B BA13C CA03 EA19  
FB30 FB37 FB67 FC02 FC07  
FC08 FC10